PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

NR. 11. LWÓW, LISTOPAD 1922. ROCZNIK VI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

DR. W. DOMINIK

KRYSTALIZACJA ŻELAZOCYJANKU SODU Z ROZTWORÓW Na_2SO_4 i Na_4FeCy_6.

Fabrykacja żelazocyjanku sodu odbywała się dotąd w ten sposób, że albo wymieniano ze sodą roztwór żelazocyjanku wapnia, albo też absorbowano cyjanowodór w ługu sodowym lub w sodzie w obecności zawieszonego wodorotlenku żelazawego.

Tutaj należą metody Soc. an. de Croiz, Kaublaucha i Foulisa, według których naprzód przygotowuje się przez strącenie wodorotlenek lub węglan żelazawy, ten zadaje się po wymyciu nadmiarem ługu lub sody i w tej mieszaninie absorbuje się cyjanowodór. Gdy jednak ma się do rozporządzenia roztwór cyjanku sodu, otrzymany przez absorpcję cyjanowodoru w ługu sodowym, to jest rzeczą najprostszą przeprowadzać cyjanek na żelazocyjanek wprost przez dodanie siarczanu żelaza bez uprzedniego strącania $Fe(OH)_2$ połączonego z uciążliwem sączeniem i wymywaniem. Powstaje jednak w ten, sposób nowa trudność, mianowicie rozdzielenie dwu powstałych soli tj. żelazocyjanku sodu i siarczanu sodu. Rozpuszczalności tych soli w stanie czystym są (jak to widać z wykresu) tego rodzaju, że trudno naprzód powiedzieć, jaką metodę rozdzielenia zastosować.

Jedną ewentualność nasuwałaby znana własność siarczanu sodu, miano-

wicie zmniejszanie się jego rozpuszczalności przy temperaturach powyżej 32° *C*.

Chcąc z tego skorzystać, należałoby podgęszczać roztwór obu soli na gorąco tak długo, aż się wydzieli przeważna ilość siarczanu sodu w postaci bezwodnej, a stężenie żelazocyjanku wzrośnie możliwie wysoko. Wydzielony osad należałoby możliwie prędko oddzielić od roztworu, unikając przy tem ostudzenia, które pociąga za sobą wydzielanie drugiej soli, zaś pozostały roztwór poddać oziębieniu i krystalizacji. Sposób ten jest możliwy do przeprowadzenia i nieraz stosowany (np. konwersja saletry sodowej z chlorkiem potasowym), jednak wymaga on odpowiednio dostosowanej aparatury i wielkiej uwagi przy robocie, a w razie różnych zaniedbań daje rozdzielenie bardzo niekompletne.

Po szeregu doświadczeń doszedłem do innej metody rozdzielania Na_4FeCy_6 i Na_2SO_4, bardzo wygodnej, według której obie sole wydziela się z roztworu w postaci hydratów mianowicie $Na_4FeCy_6 . 10\ H_2O$ i $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$.

Metoda ta opiera się na stwierdzonym przezemnie zjawisku, bardzo znacznej deformacji krzywej rozpuszczalności żelazocyjanku sodu w nasyconych roztworach siarczanu sodu.

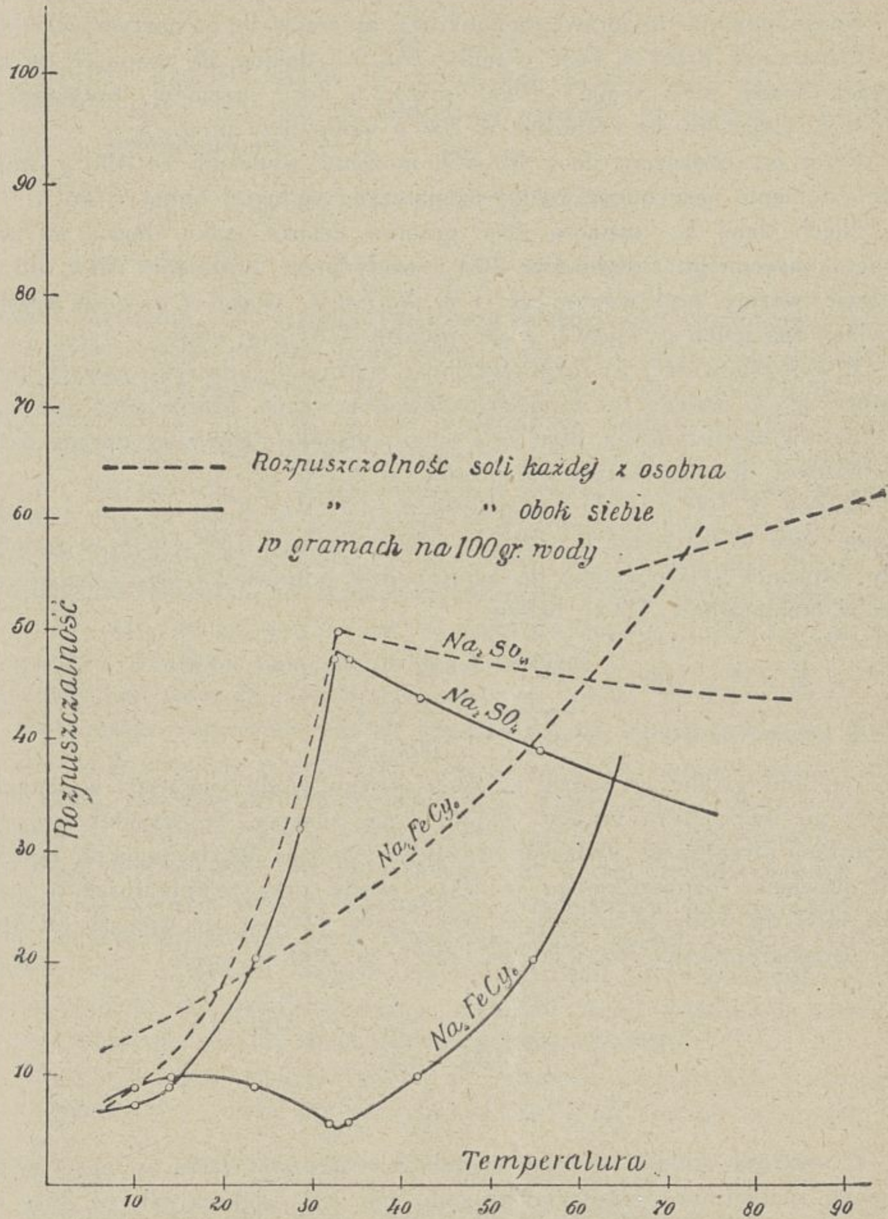
Jeżeli będziemy wodę nasycać przy różnych temperaturach siarczanem sodu i żelazocyjankiem sodu w obecności nadmiaru tych soli, otrzymamy roztwory o następującym składzie:

temperatura	c. wł.	Na_2SO_4 w litrze roztworu	Na_2SO_4 w 100 gr H_2O	Na_4FeCy_6 w litrze roztworu	Na_4FeCy_6 w 100 gr H_2O	H_2O w litrze roztworu
10°*C*	1,136	73,3 *g*	7,5 *g*	89,4 *g*	9,1 *g*	974 *g*
14°	1,147	85,8 „	8,8 „	94,6 „	9,8 „	967 „
23,5°	1,228	195,3 „	20,5 „	86,4 „	9,1 „	950 „
32°	1,357	422,5 „	47,4 „	49,0 „	5,5 „	890 „
34°	1,357	422,0 „	47,4 „	49,5 „	5,5 „	890 „
42°	1,353	386,9 „	44,0 „	86,4 „	9,8 „	880 „
55°	1,299	314,7 „	38,4 „	164,2 „	20,0 „	820 „
63°	1,300	280,8 „	37,8 „	278,5 „	37,6 „	740 „

Daty te przeliczone na ilość gramów danej substancji zawartych przy danej temperaturze w 100 *g* wody przedstawione są na załączonym wykresie nr I. str. 319.

Widać z wykresu, że krzywa rozpuszczalności żelazocyjanku jest znacznie bardziej odkształcona niż krzywa rozpuszczalności siarczanu. Odkształcenie to jest tego rodzaju, że pozwala na łatwe rozdzielenie obu soli. Żelazocyjanek sodowy posiada bowiem minimum rozpuszczalności w temperaturze

przy której rozpuszczalność siarczanu sodu osiąga najwyższą wartość. Metoda rozdzielenia polegać więc będzie na tem, że z gorących roztworów wydzielać



Rys. 1.

się będzie żelazocyjanek aż do temperatury 32° *C*, odpowiadającej punktowi załamania obydwóch krzywych, natomiast przez dalsze oziębianie od tego punktu począwszy, wykrystalizowywać będzie siarczan sodowy z 10 cząsteczkami

wody, przyczem należy znaleźć warunki, któreby umożliwiły wydzielenie jak największej ilości Na_2SO_4 przy równoczesnem zatrzymaniu całej ilości żelazocyjanku w roztworze.

Spróbujmy ująć tę sprawę rachunkowo, opierając się na naszym wykresie: Oznaczamy przez α_t ilość gramów Na_2SO_4 dającą się rozpuścić w stu gramach wody przy temp. t, zaś przez β_t ilość gramów bezwodnego Na_4FeCy_6, dającego się rozpuścić w 100 g wody przy temp. t.

Przez $a_{t_2t_1}$ oznaczmy ile g Na_2SO_4 możemy wydzielić ze 100 g wody przez oziębienie nasyconego roztworu siarczanu sodu od temp, t_2 do t_1.

Niech dalej $b_{t_2t_1}$ oznacza ilość gramów żelazocyjanku dającą się wydzielić z nasyconego roztworu ze 100 g wody przez oziębienie od t_2 do t_1. Wreszcie weźmy pod uwagę, że 1 g Na_4FeCy_6 wiąże μ g wody krystalizacyjnej, zaś jeden g Na_2SO_4 wiąże poniżej $32^0 C$ ϱ g wody.

Z wykresu widać, że rozpuszczalność siarczanu sodowego powyżej temperatury 32^0 C maleje, zaś rozp. żelazocyjanku rośnie. Można więc otrzymać z roztworów zawierających obie sole żelazocyjanek, oziębiając gorący nasycony roztwór do temperatury nie niższej od 32^0 C.

Wtedy ze 100 g wody wydzieli się $b_{t_2\,32}$ g Na_4FeCy_6 i $\mu\,.\,b_{t_2\,32}$ wody, zostanie więc w roztworze $\beta_t - b_{t_2\,32}$ g żelazocyjanku i $100 - \mu\, b_{t_2\,32}$ gramów wody. Stosunek żelazocyjanku do wody będzie odpowiadał jego rozpuszczalności w temperaturze 32^0 tj. będzie

$\frac{\beta_{t_2} - b_{t_2\,32}}{100 - \mu\,.\,b_{t_2\,32}} = \frac{\beta_{32}}{100}$. Przekształcając otrzymujemy: $(100 - \mu\,.\,\beta_{32})\, b_{t_2\,32} =$

$$= 100\,(\beta_{t_2} - \beta_{32}) \text{ czyli } \quad b_{t_2\,32} = 100\,\frac{\beta_{t_2} - \beta_{32}}{100 - \mu\beta_{32}} \qquad (1)$$

Ług pokrystaliczny będzie wskutek ubytku wody bogatszy w siarczan sodowy niż był roztwór gorący. Mogłoby się zdarzyć, że wskutek wzrostu koncentracji zacząłby się wydzielać bezwodny siarczan. Wydzielania nie będzie, jeżeli stosunek rozpuszczonego w 100 g wody przy temperaturze t_2 siarczanu sodu do wody pozostałej ze 100 g przy 32^0 jest nie większy od stosunku rozpuszczalności Na_2SO_4 przy 32^0 C do 100 tj. jeżeli

$$\frac{\alpha_{t_2}}{100 - \mu\, 100\,\frac{\beta_{t_2} - \beta_{32}}{100 - \mu\beta_{32}}} \leq \frac{\alpha_{32}}{100},$$

czyli gdy
$$\frac{\alpha_{t_2}}{\alpha_{32}} \leq 1 - \mu\,\frac{\beta_{t_2} - \beta_{32}}{100 - \mu\beta_{32}} \qquad (2)$$

Z wykresu widać, że rozpuszczalność siarczanu sodu w nasyconych gorących roztworach żelazocyjanku sodu nie jest większą jak *ca* 36 g na 100 g wody. Ponieważ α_{32} wynosi 48 g, więc $\frac{\alpha_{100}}{\alpha_{32}}$ nie jest większe jak $\frac{36}{48} = 0{,}75$.

Jeżeli równanie (2) napiszemy w postaci

$$\frac{\alpha_t}{\alpha_{32}} + \mu \frac{\beta_{t_2} - \beta_{32}}{100 - \mu \beta_{32}} \leqq 1$$

i podstawimy wartości znane, to otrzymamy dopuszczalną wartość na β_{t_2}, przy której jeszcze siarczan nie będzie się wydzielał po oziębieniu roztworu do 32° *C*. Będzie mianowicie:

$$0{,}75 + 0{,}592 \frac{\beta_{t_2} - 5{,}5}{100 - 0{,}592.5{,}5} \leqq 1, \text{ czyli } \beta_{t_2} \leqq 27{,}4$$

A więc gdy $\frac{\alpha_{t_2}}{\alpha_{32}} = 0{,}75$, możnaby otrzymać z nasyconego na gorąco roztworu siarczanu sodu czystą krystalizację żelazocyjanku tylko wtedy, gdyby β_{t_2} nie było większe od 27,4 *g* na 100 *g* wody. $\beta_{t_2} = 27{,}4$ odpowiada temperaturze 60° *C* a odpowiada mu α_{60}, = 38, a więc nieco większe od przyjętego poprzednio. Już zatem w tym wypadku nie możnaby osiągnąć zupełnie czystej krystalizacji. Gdy jednak weźmiemy pod uwagę to, że rozpuszczalność Na_2SO_4 powyżej 32 maleje stale przy wzroście temperatury, że zatem nasycony roztwór Na_2SO_4 zawierający 27,4 *g* bezwod. żelazocyjanku sodu będzie w temperaturze wrzenia zawierał mniej Na_2SO_4 niż przy 60° *C*, dochodzimy do wniosku, że czystą krystalizację żelazocyjanku sodu można otrzymać z nasyconego przy *ca* 100° *C* roztworu Na_2SO_4, jeżeli koncentracja bezwodnego Na_4FeCy_6 nie jest większa od 27,4 *g* na 100 *g* wody i jeżeli poddajemy taki roztwór krystalizacji, oziębiając go do 32° *C*.

W praktyce fabrycznej ma się wprawdzie do czynienia także i z roztworami żelazocyjanku o poprzednio uwzględnionych koncentracjach i siarczanu sodu, ale głównie operuje się takimi, które jako otrzymane według równania $6\,NaCN + FeSO_4 = Na_2SO_4 + Na_4FeCy_6$ zawierają około dwa razy więcej żelazocyjanku niż siarczanu tak, że w tym wypadku można podgeszczać do znacznie wyższej koncentracji żelazocyjanku. Równanie (2) pozwala nam się zorjentować co do tego, jak daleko należy w takim razie iść z koncentracją. Zależność rozpuszczalności siarczanu od żelazocyjanku będzie bowiem zbliżona do przedstawionej na wykresie także i wtedy, gdy roztwory nie będą nasycone ale do stanu nasycenia dosyć zbliżone.

Przyjmując, że stosunek Na_2SO_4 do Na_4FeCy_6 odpowiada ściśle równaniu chemicznemu, będziemy mieli bez względu na stopień podgęszczenia $\frac{Na_4FeCy_6}{Na_2SO_4} = 2{,}14$ dopóki żadna z soli nie wydzieli się z roztworu.

Równanie (2) odpowiednio przekształcone przybiera postać

$$\alpha_{t_2} \leqq \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{32}} + \frac{\mu}{100}\left(\frac{\beta_{t_2}}{\alpha_{t_2}} - \frac{\beta_{32}}{\alpha_{32}}\right)},$$

wstawiając za $\frac{\beta_{t_2}}{\alpha_{t_2}} = \frac{Na_4FeCy_6}{Na_2SO_4} = 2,14$, zaś za $\frac{\beta_{32}}{\alpha_{32}} = 0,11$ (z wykresu), otrzymujemy $\alpha_{t_2} \leqq \alpha_{32}$ 30,5 *gr*.

Koncentracji siarczanu 30,5 *gr* na 100 *g* wody odpowiadałaby koncencentracja żelazocyjanku 65,3 *g*, którą można osiągnąć ale nie zaleca się do niej dochodzić, ponieważ roztwory takie wydzielają przy najmniejszem oziębieniu żelazocyjanek, co utrudnia ich transportowanie.

Z ostatniego równania wynika jednak, że techniczne roztwory $Na_2SO_4 + Na_4FeCy_6$ można podgęszczać bez obawy o wydzielanie się siarczanu z żelazocyjankiem prawie że do koncentracji nasycenia żelazocyjankiem na gorąco.

Po ostygnięciu roztworów gorących do 32° *C* może się zacząć wydzielanie się soli glauberskiej. Wprawdzie z wykresu widać, że w miarę wydzielania się soli glauberskiej rozpuszczalność żelazocyjanku wzrasta, jednak wskutek wiązania wody przez siarczan sodowy przychodzi po pewnym czasie chwila, kiedy zaczyna się wydzielać rownież żelazocyjanek.

Nastąpi to po wydzieleniu się *a g* Na_2SO_4 ze 100 *g* wody, gdy mianowicie zostanie związane $\varrho . a$ *g* wody tak, że będzie $\frac{\beta_{32}}{100 - \varrho . a_{32,t}} = \frac{\beta_t}{100}$

Ponieważ zaś od 32 do t^0 może wogóle wydzielić się

$a_{32,t} = 100 \frac{\alpha_{32} - \alpha_t}{100 - \alpha_t . \varrho}$ zatem wydzielanie żelazocyjanku nie zaczęłoby się,

dopóki $$\frac{\beta_t}{100} \geqq \frac{\beta_{32}}{100 - 100\,\varrho \frac{\alpha_{32} - \alpha_t}{100 - \alpha_t . \varrho}}\,;$$

czyli dokąd $$\beta_t \geqq \frac{\beta_{32}}{1 - \varrho \frac{\alpha_{32} - \alpha_t}{100 - \alpha_t . \varrho}}$$

Po przekształceniu widać, że warunek nie wydzielania się żelazocyjanku jest
$$\beta_t \geqq \beta_{32} \frac{100 - \alpha_t \varrho}{100 - \alpha_{32} \varrho} \qquad (3)$$

Warunek ten jest spełniony, względnie prawie że spełniony, tylko na małym spadku temperatury. Już np. przy 26°*C* $\beta_{32} \frac{100 - \alpha_t \varrho}{100 - \alpha_{32} \varrho}$ osiąga wartość 9,5, podczas gdy $\beta_t = 8,2$.

Jest bądź co bądź stwierdzone, że przynajmniej praktycznie zależność (3) istnieje w pewnym przedziale temperatur i to mianowicie tuż poniżej 32° *C*, gdyż stwierdzono przy swobodnej krystalizacji warstwowe wydzielanie się soli, przyczem pierwsza warstwa była bardzo czystą solą glauberską.

Aby jednak osiągnąć całkowite rozdzielenie obu soli nie można liczyć wyłącznie na wzrost rozpuszczalności Na_4FeCy_6 w miarę wydzielania się soli glauberskiej. Należy jeszcze przeciwdziałać wzrostowi koncentracji żelazo-

cyjanku, co łatwo osiągnąć w ten sposób, że dodaje się do roztworu pewną ilość wody. Ilość tę łatwo obliczyć, wziąwszy pod uwagę wykres, jeśli się zna temperaturę, do jakiej ma nastąpić oziębienie.

Przypuśćmy, że na 100 g wody było, przy $32^0\,C$, β_{32} g żelazocyjanku. Jeżeli przy temp. t rozpuszczalność tej soli wynosi β_t, wtedy do zatrzymania tej soli w roztworze potrzeba $100\,\frac{\beta_{32}}{\beta_t}$ g wody. Ze 100 g wody wydzieli się jednak pewna jej ilość, mianowicie $\varrho\,.\,a_{32,t}$.

Musi więc być $$100 - \varrho\,.\,a_{32,t} + x = 100\,.\,\frac{\beta_{32}}{\beta_t}$$

Nadto musi być $\frac{\alpha_{32} - a_{32,t}}{100}\,.\,\frac{\beta_t}{\beta_{32}} = \frac{\alpha_t}{100}$, gdyż otrzymamy w rezultacie roztwór nasycony przy temp. $t^0\,C$.

Z ostatniego równania widzimy, że ilość wydzielonej soli glauberskiej może wynosić najwyżej $a_{32,t} = \alpha_{32} - \frac{\beta_{32}}{\beta_t}\,.\,\alpha_t$, zaś ilość wody dodanej

$$x = 100\,\frac{\beta_{32}}{\beta_t} + \varrho\left(\alpha_{32} - \frac{\beta_{32}}{\beta_t}\,\alpha_t\right) - 100$$

lub $$x = (100 - \varrho\,\alpha_t)\,\frac{\beta_{32}}{\beta_t} - (100 - \varrho\,\alpha_{32}) \qquad (4)$$

W praktyce trafia się często, że ma się do czynienia z roztworem, który przy $32^0\,C$ nie jest jeszcze nasycony solą glauberską. Wtedy rozpuszczalność żelazocyjanku jest nieco większa niż β_{32} i można dla prostoty przyjąć $\frac{\beta_{32}}{\beta_t} \backsim 1$ poczem uzyskuje się na x wartość $x = \varrho\,(\alpha_{32} - \alpha_t)$ (5)

tj. na każde 100 g wody trzeba dolać tyle wody, ile potrzeba do związania na sól glauberską ilości siarczanu sodu odpowiadającej różnicy rozpuszczalności przy $32^0\,C$ a oczekiwaną niższą temperaturą, lub też gdy roztwór nie jest nasycony przy $32^0 C$, różnicy między zawartością Na_2SO_4 w 100 g wody przy $32^0\,C$ a jego rozpuszczalnością przy temp. t.

Ten ostatni wypadek zachodzi tylko wtedy, gdy $\frac{\beta_{32}}{\beta_t}$ nie jest większe od jedności, co również może się zdarzyć zwłaszcza wtedy, gdy ma się oziębiać do niskiej temperatury np. w zimie, przy której rozpuszczalność Na_4FeCy_6 jest mniejsza niż przy 32^0 w nasyconym roztworze siarczanu. W takim razie należy zastosować do obliczenia pełne równanie (4).

Zważywszy, że w praktyce fabrycznej łatwiej operować objętościami, należy daty uzyskane z przytoczonych równań przeliczyć na objętości. Np. w litrze roztworu nasyconego przy $32^0\,C$ jest 890 g wody. Znalezioną dla 100 g ilość wody, którą należy dodać, trzeba więc pomnożyć przez 8,9, a otrzymamy, ile cm^3 trzeba dolać na litr roztworu.

Na 1 m^3 roztworu trzeba zatem dolać $y = 8{,}9\ x$ litrów wody.

Dla przykładu warto podać kilka wartości y dla różnych temperatur:

t	y	t	y
18^0 C	83,7 l/m^3	12^0 C	132 l/m^3
16 „	100,6 „	10 „	140 „
14 „	110,4 „	8 „	183 „

Siarczan sodowy wydzielony według opisanej powyżej zasady nie jest całkowicie czysty i zawiera 2—3% żelazocyjanku, ponieważ studzenie w praktyce nie jest równomierne i na powierzchni roztworu wskutek częściowego parowania wydzielają się oprócz siarczanu także i kryształki żelazocyjanku, które, znalazłszy się następnie w masie soli glauberskiej nie mają sposobności rozpuścić się z powrotem. Sól glauberską z pierwszej krystalizacji musi się więc powtórnie krystalizować albo dobrze przemywać od resztek żółtej soli.

Przy wymywaniu nasuwa się pytanie, ile należy wziąć wody do wymywania, aby rozpuścić wszystek Na_4FeCy_6 zaś z Na_2SO_4 tylko tyle, ile koniecznie potrzeba.

Z wykresu I widać przedewszystkiem, że najdogodniejszą temperaturą dla wymywania jest temperatura około 15^0C ze względu na największą rozpuszczalność żelazocyjanku. Przyjąwszy więc tę temperaturę wymywania, obliczymy ilość wody w sposób następujący:

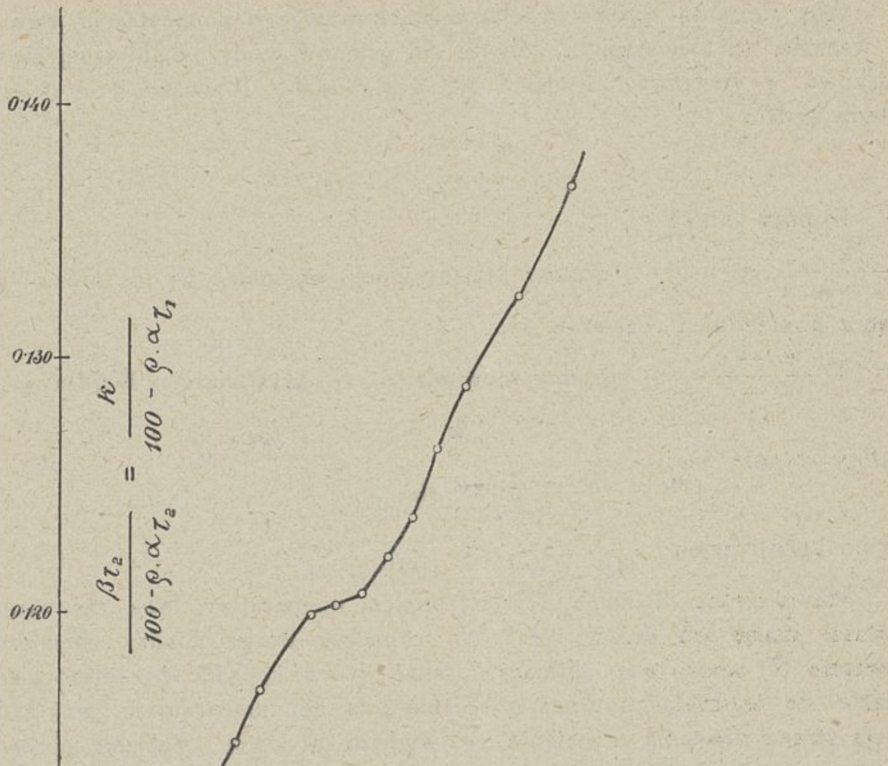
Uzyskany przy wymywaniu roztwór powinien zawierać na 100 części wody α_{15} Na_2SO_4 i β_{15} Na_4FeCy_6. Jeżeli produkt pierwszej krystalizacji zawiera B% bezwodnego żelazocyjanku, to trzeba wziąć na 100 kg produktu x kg wody, aby otrzymać żądany roztwór, czyniący zadość równaniu

$$\frac{B}{\text{ilość wody w roztworze}} = \frac{\beta_{15}}{100}, \text{ czyli } \frac{B}{x + \mu B + \varrho \frac{B}{\beta_{15}} . \alpha_{15}} = \frac{\beta_{15}}{100}.$$

Stąd na x otrzymujemy wartość:

$$x = B \left(\frac{100}{\beta_{15}} - \mu - \varrho \frac{\alpha_{15}}{\beta_{15}}\right) = \frac{B}{\beta_{15}} (100 - \mu . \beta_{15} - \varrho . \alpha_{15}) \quad (6)$$

Przy przekrystalizowywaniu jest rzeczą ważną wiedzieć, do jakiej temperatury można dany roztwór oziębiać bez obawy o wydzielanie żelazocyjanku. Roztwór taki musi zawierać więcej wody niż może jej związać siarczan sodowy w nim zawarty. Wydzielanie soli glauberskiej rozpocznie się w takim roztworze przy pewnej temperaturze t_1, zaś żelazocyjanek może się zacząć wydzielać dopiero przy niższej temperaturze t_2, gdy już część wody zostanie związana przez siarczan. Początkowo, dopóki koncentracja żelazocyjanku jest mała, rozpuszczalność Na_2SO_4 będzie przy danej temperaturze bardziej zbliżona do tej, jaką odczytalibyśmy z wykresu dla soli czystej, zaś w miarę wzrostu koncentracji Na_4FeCy_6 coraz bliższym prawdy będzie wykres dla nasyconych roztworów mieszanych. Ponieważ dla Na_2SO_4 daty te odbiegają


0·140
0·130
0·120
0·110
0·100
$\frac{\beta \tau_2}{100 - \rho . \alpha \tau_2} = \frac{k}{100 - \rho . \alpha \tau_1}$
Temperatura
10
15
20
25
30
35

Ryc. 2.

nieco od siebie, więc należy do obliczenia brać daty dla t_1 z wykresu przerywanego zaś dla t_2 z wykresu ciągłego.

Aby się zaczął wydzielać żelazocyjanek musi jego koncentracja wzrosnąć do wartości β_{t_2}, a nastąpi to, gdy ze stu gramów wody, znajdującej się początkowo w roztworze, wydzieli się a g Na_2SO_4 i zwiąże $\varrho \cdot a$ g wody. Wtedy będzie

$$\frac{k}{100 - \varrho \cdot a} = \frac{\beta_{t_2}}{100}$$

Dopóki jednak

$\frac{k}{100 - \varrho \cdot a} < \frac{\beta_{t_2}}{100}$, dopóty żelazocyjanek wydzielać się nie może. Wiedząc z poprzednich rozważań, że

$a = 100 \frac{\alpha_{t_1} - \alpha_{t_2}}{100 - \alpha_{t_2} \cdot \varrho}$, możemy powiedzieć, że krystalizacja Na_4FeCy_6 nie

nastąpi dopóki będzie $\frac{k}{100 - 100\,\varrho \frac{\alpha_{t_1} - \alpha_{t_2}}{100 - \alpha_{t_2} \cdot \varrho}} < \frac{\beta_{t_2}}{100}$,

lub po uproszczeniu $\frac{k}{100 - \varrho \cdot \alpha_{t_1}} < \frac{\beta_{t_2}}{100 - \varrho \cdot \alpha_{t_2}}$. (7)

Prawa strona równania (7) jest funkcją temperatury, lewa zaś zawiera wartości znane lub dające się łatwo oznaczyć drogą analizy chemicznej. Równanie (7) można więc tłumaczyć także w ten sposób, że żelazocyjanek zacznie się wydzielać podczas oziębiania przy tej temperaturze, przy której prawa strona równania przestanie być większa od lewej i staje się jej równą. Znając zależność wyrażenia $\frac{\beta_{t_2}}{100 - \varrho \cdot \alpha_{t_2}}$ od temperatury, można tę temperaturę oznaczyć. Zależność ową, obliczoną dla szeregu punktów z wykresu I, przedstawia graficznie wykres II. O ile więc znamy wartość liczbową wyrażenia $\frac{k}{100 - \varrho \cdot \alpha_{t_1}}$ dla pewnego roztworu, możemy z wykresu II (str. 325) odczytać, przy jakiej temperaturze należy się obawiać wydzielania żelazocyjanku. Swoją drogą w praktyce pewniej będzie nie dochodzić do tej temperatury lecz trzymać się w pewnej odległości od granicy teoretycznej.

Poniżej podaję wartości α_t, β_t i $\frac{\beta_t}{100 - \varrho \cdot \alpha_t}$ dla rożnych temperatur.

t	α_t	β_t	$\frac{\beta_t}{100 - \varrho \cdot \alpha_t}$
10° *C*	7,5 *g*	9,1 *g*	0,1005
12	7,9	9,4	0,1044
13	8,2	9,55	0,1066
14	8,8	9,8	0,1100
14,5	9,0	9,83	0,1110

t	α_t	β_t	$\frac{\beta_t}{100 - \varrho \, . \, \alpha_t}$
15	9,3	9,90	0,1122
16	10,1	9,90	0,1130
17	11,0	9,9	0,1151
18	12,0	9,9	0,1170
20	14,5	9,8	0,1200
21	16,0	9,6	0,1204
22	17,5	9,4	0,1208
23	19,5	9,2	0,1222
24	21,7	9,0	0,1238
25	24,1	8,8	0,1266
26	27,0	8,45	0,1290
28	33,0	7,7	0,1325
30	40,0	6,75	0,1370

Z LABORATORJUM FABRYKI „AZOT" W JAWORZNIE.

Dr. n. t. JAROSŁAW DOLIŃSKI.

ANALIZY NIEKTÓRYCH POLSKICH WĘGLI KAMIENNYCH.

W załączonej tabeli zestawiono wyniki analiz kilkunastu węgli kamiennych z Zagłębia krakowskiego. Poprzednią serję (21) analiz ogłoszono w Sprawozdaniach Państw. Inst. Geolog. z roku 1922.

Liczby zestawione odnoszą się do substancyj suszonych na powietrzu. Analizy wykonywano w sposób zwykle praktykowany, a wartość kaloryczną obliczano według wzoru:

$$\frac{8080\,C + 34500(H - \frac{0}{8}) + 2500\,S - (H_20 + \frac{0}{98})637}{100}.$$

Ponieważ analizy tego typu nie odpowiadają wymaganiom współczesnej techniki, skonstruowano w laboratorjum krakowskiej gazowni aparaturę, umożliwiającą wygazowanie próbek węglowych i dokładne określenie cech gazu, oraz ilość produktów ubocznych. Prace w tym kierunku są w toku i mamy nadzieję, że w niedługim czasie będziemy mogli podać rozbiory węglowe dokonane na innych, szerszych podstawach.

Nr.	Miejscowość	H_2O	C	H	N	O	S palna	popiół	S w popiele
1	Libiąż „Wiktor“ z pod Obieżowej	15·23	61·65	4·12	0·70	13·33	0·88	4·09	0·17
2	Libiąż „Wiktor“ z IV upadowej południowej	15·07	61·82	3·88	1·09	12·76	1·19	4·19	0·15
3	Libiąż „Aleksy“ 346 *m*	14·31	61·29	3·58	0·95	11·97	1·75	6·15	0·08
4	Libiąż „Aleksy“ koło 25°, 296 *m*	12·51	57·12	3·96	0·90	9·47	4·59	11·45	0·10
5	Libiąż „Józef“ V p. północ	12·20	54·26	4·09	0·87	9·50	4·81	14·27	0·11
6	Libiąż „Zygmunt“ 296 *m*	14·43	61·39	3·64	1·03	10·83	1·95	6·73	0·15
7	Trzebinia „Zbyszek“ I	21·89	45·74	2·81	0·82	10·27	3·52	14·95	0·37
8	Trzebinia „Zbyszek“ II	17·86	50·42	2·67	0·92	11·91	2·49	13·73	0·40
9	p. Granica „Kazimierz“ I	6·57	65·36	3·60	1·23	9·18	0·47	13·59	0·86
10	„ II	7·26	52·20	2·96	0·99	10·61	0·22	25·76	0·39
11	„ III	6·03	66·79	3·30	1·25	12·41	0·36	9·86	0·50
12	„ IV	5·89	64·88	3·45	1·19	10·94	0·20	13·45	0·39
13	„ V	5·85	63·62	3·30	1·10	10·64	0·15	15·34	0·63
14	„ VI	6·49	65·42	3·67	0·95	8·00	0·25	15·22	0·41
15	„ VII	6·05	66·47	2·59	1·35	14·14	0·52	8·88	0·38
16	„ VIII	4·67	54·43	3·31	0 89	9·38	0·31	27·01	0·43
17	„ IX	7·60	65·39	2·67	1·15	12·78	0·68	9·73	0·50

Wartość kalor.	Wartość odparow.	Substancja bez wody i popiołu C	H	N	S	O	Wyd. koksu	Części lotnych	Rodzaj w. kam.	Nr.
5657	8·98	76·40	5·11	0·87	1·09	16·53	61·99	38·01	sypki	1
5626	8·93	76·56	4·81	1·35	1·47	15·81	57·13	42·87	„	2
5539	8·79	77·05	4·50	1·19	2·20	15·06	57·84	42·16	„	3
5540	8·79	75·13	5·21	1·18	6·04	12·44	65·39	34·61	„	4
5359	8·51	73·79	5·56	1·18	6·54	12·93	68·85	31·15	„	5
5628	8·94	77·88	4·62	1·31	2·47	13·72	64·06	35·94	„	6
4099	6·51	72·43	4·45	1·29	5·57	16·26	49·81	50·19	„	7
4340	6·89	73·71	3·90	1·35	3·64	17·40	54·70	45·30	„	8
6030	9·57	81·86	4·51	1·54	0·56	11·53	71·27	28·73	„	9
4667	7·41	77·95	4·42	1·47	0·32	15·84	66·75	33·25	„	10
5889	9·35	79·41	3·92	1·49	0·43	14·75	61·35	38·65	„	11
5849	9·29	80·43	4·28	1·48	0·25	13·56	68·78	31·22	„	12
5710	9·06	80·72	4·18	1·40	0·19	13·51	72·02	27·98	„	13
6114	9·71	83·56	4·69	1·21	0·32	10·22	68·48	31·52	„	14
5526	8·77	78·13	3·04	1·59	0·61	16·63	65·17	34·83	„	15
5047	8·01	79·67	4·84	1·30	0·45	13·74	77·15	22·85	„	16
5533	8·78	79·12	3·23	1·39	0·82	15·43	63·68	36·32	„	17

A. POMASKI.

WYRÓB KSYLILU ZA POMOCĄ JEDNORAZOWEGO NITROWANIA TECHNICZNEGO KSYLOLU*).

Ksylil, używany w czasie wojny światowej w armiach francuskiej i rosyjskiej, jest środkiem wybuchowym, kruszącym, o znacznej sile. Skład ksylilu jest zmienny i w bardzo znacznym stopniu zależny od jakości surowego ksylolu, służącego do jego wyrobu, jako też od sposobu nitrowania ksylolu. Będąc trójnitropochodnym technicznego metaksylolu, ksylil jest głównie mieszaniną dwóch związków krystalicznych, a mianowicie: symetrycznego i asymetrycznego trójnitrometaksyloli o punktach topliwości około 183° i 142° *C*.

Zwykle nitruje się ksylol o punkcie wrzenia 137,7°—139° *C*, można nitrować także ksylol destylujący w temp. 136,5°—140°; frakcje przechodzące powyżej 140° *C* do nitrowania nie nadają się, gdyż zawierać mogą znaczniejsze ilości orto-ksylolu, który z trudem tylko daje trójnitrozwiązek.

Na 100 *kg* ksylolu potrzeba 229 *kg* kwasu azotowego 94%-go i 475 *kg* 21%-go oleum, albo 798 *kg* kwasu siarkowego 98%-go. Ze 100 *kg* ksylolu otrzymuje się około 164 *kg* ksylilu, co stanowi przeciętnie 72—73% wydatku teoretycznego.

Odpadkiem fabrykacji ksylilu jest kwas ponitracyjny, zawierający głównie rozcieńczony nieco kwas siarkowy, nieznaczne ilości kwasu azotowego i małe ilości produktów utlenienia ksylolu. Kwas ponitracyjny, jak to zobaczymy dalej, otrzymuje się w ilościach znacznych, bo wynoszących od 68 do 69% w obliczeniu na mieszaninę nitrującą.

Część kwasu ponitracyjnego (około 50%) można wykorzystać do następnych nitrowań, co uskutecznia się przez doprowadzenie mieszaniny za pomocą dodatku oleum i kwasu azotowego do wymaganej zawartości monohydratu i kwasu azotowego; pozostała ilość kwasu ponitracyjnego częściowo ulega stracie w czasie przemywania ksylilu, częściowo zaś stanowi odpadek fabrykacyjny, (na 100 *kg* ksylilu około 200—250 *kg* monohydratu kw. siarkowego), który może być użyty do wyrobu superfosfatu z mączki kostnej lub innego łatwo rozkładalnego surowca.

Kwaśne wody od przemywań po dokładnem odstaniu się (opadają na dno odstojników ślady ksylidu) bez zobojętniania wolnych kwasów spuszczano do rzeki.

Nitrować ksylol można trzema sposobami. Najbardziej oszczędny ze względu na zużycie kwasów jest sposób nitrowania, stosowany we Francji:

*) Sposób powyższy stosowano w latach 1916 i 1917 w fabryce chemicznej Krotte, w Piotrogrodzie.

Nitrowanie I-sze II-gie III-cie

Ksylol ⟶ mononitro ⟶ dwunitro ⟶ trójnitroksylol

Drugi sposób nitrowania w myśl schematu:

Nitrowanie I-sze II-gie

Ksylol ⟶ mononitro ⟶ trójnitroksylol

został dokładnie opracowany w Centralnem Naukowo-Technicznem Laboratorjum w Piotrogrodzie, jednak w tym czasie (1917—1918 r.) nie był stosowany na większą skalę. Nitrowanie trwa 4 godziny; zużycie mieszaniny kwasów w obliczeniu na ksylol jest $6^1/_2$-krotne.

Trzecia metoda pozwala na utrzymanie ksylilu drogą bezpośredniego jednorazowego nitrowania ksylolu. Sposób ten opracowany był przez prof. Sołonina i znalazł zastosowanie w przemyśle, ze względu na prosty przebieg procesu nitrowania.

Zużycie kwasów przy tym sposobie jest znaczne, bo wynosi na 100 *kg* ksylolu od 1030 do 1350 *kg* mieszaniny nitrującej. Nitrowanie trwa zwykle od 12 do 16 godzin; prędzej nitrować nie można (szybsze dolewanie ksylolu) ze względu na stosowanie mocnej mieszaniny nitrującej. Co się tyczy wykorzystania kwasu ponitracyjnego, to ten bez użycia drogiego oleum nie nadaje się do nowego nitrowania.

Ładunek kotła według przepisu prof. A. Sołonina wynosił około 1450 *kg*, w tem 100 *kg* ksylolu, 350 *kg* kwasu azotowego i 1000 *kg* kwasu siarkowego. Doświadczenia fabryczne wykazały jednak, że można otrzymać zadawalające wyniki, biorąc na 100 *kg* ksylolu mniejsze ilości kwasów azotowego i siarkowego, a mianowicie: 230 *kg* kwasu azotowego i 800 *kg* kwasu siarkowego.

Skład molekularny mieszaniny reagującej prof. A. Sołonina:

$$6\,C_6H_4(CH_3)_2 + 34\,HNO_3 + 65\,H_2SO_4 + 16\,H_2O$$

został przez fabrykę Krotte zmieniony na bardziej oszczędny pod względem zużycia kwasów:

$$6\,C_6H_4(CH_3)_2 + 22^1/_2 HNO_3 + 52\,H_2SO_4 + 10^1/_2 H_2O$$

Przebieg reakcji teoretycznej jest następujący:

$$6\,C_6H_4(CH_3)_2 + 18\,HNO_3 + 9\,H_2SO_4 = 6\,C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2 + 9\,H_2SO_4 \,.\, 2\,H_2O$$

W warunkach fabrycznych proces nitrowania nie przebiega tak gładko, jak to wynikałoby z powyższego równania, gdyż $1^1/_2$ drobiny ksylolu (25%) ulega spaleniu podczas nitrowania, zaś z 9 drobin kwasu azotowego 5 — zużywa się na spalenie $1^1/_2$ drobiny ksylolu, a 4 — stanowią nadmiar, który pozostaje w mieszaninie ponitracyjnej; co się tyczy 52 drobin kwasu siarkowego, to 12 — zużywa się przy reakcji spalenia, 40 zaś drobin przechodzi do mieszaniny ponitracyjnej.

W produktach spalenia mamy głównie: wodę, tlenki azotu, bezwodnik siarkawy i tlenek węgla.

Zachodząca w praktyce reakcja da się wyrazić równaniem, obliczonem dla wydajności ksylilu około 75%:

$$6\,C_6H_4(CH_3)_2 + 22^1/_2\,HNO_3 + 52\,H_2SO_4 + 10^1/_2 H_2O = 4^1/_2\,C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2 +$$

ksylol — ksylil

$$+1^1/_2\,C_6H_4(CH_3)_2 + 9\,HNO_3 + 52\,H_2SO_4 + 24\,H_2O = 4^1/_2\,C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2 +$$

nadmiar ksylolu ulegający spaleniu

$$+(22\,H_2O + 5\,NO + 12\,SO_2 + 12\,CO) + (4\,HNO_3 + 40\,H_2SO_4 + 24H_2O)$$

produkty spalenia — mieszanina ponitracyjna

T e c h n i k a n i t r o w a n i a. Nitrowanie odbywało się w kotłach (nitratorach zwykłego typu) z surowca odpornego na działanie kwasów; wysokość kotłów 1500, średnica 1200 *mm*. Nitratorów było pięć; posiadały one płaszcze wodne z wężownicami do pary. Takie urządzenie było potrzebne bądź to w celu chłodzenia wodą, bądź to do umiarkowanego ogrzewania zawartości nitratorów.

Mieszaninę nitrującą przyrządzano w kotle cylindrycznym na 800 litrów; z tego kotła mieszaninę przepuszczano do „montejus'a" na 1000 litrów, z którego za pomocą kompresora powietrznego przelewano ją do nitratorów. Obydwa kotły były wykonane z odpowiedniego surowca i posiadały płaszcze do chłodzenia za pomocą zimnej wody. Komunikacja od kotła-„montejus'a" do nitratorów składała się z rur żelaznych, wyłożonych ołowiem.

Jednocześnie z załadowaniem nitratorów mieszaniną nitrującą, nalewano do specjalnego miernika, położonego nad nitratorami, ksylol, co odbywało się za pomocą specjalnego „montejus'a" i kompresora powietrznego.

Po załadowaniu nitratorów ochłodzoną mieszaniną nitrującą puszczało się w ruch mieszadła i dolewało się stopniowo ksylol, bacząc aby temperatura w żadnym razie nie przekroczyła 50° *C*. (Chłodzenie za pomocą płaszcza wodnego). Nitrowanie ksylolu zachodzi bardzo łatwo, przytem wydziela się znaczna ilość ciepła, dlatego przeprowadzenie tej operacji wymaga pewnego doświadczenia ze strony robotników i bacznej uwagi kierownika, bo nie jest wykluczoną możność zapalenia się ksylolu. Wogóle wrazie zatrzymania się mieszadeł lub zmniejszenia się ich szybkości, jakoteż zauważenia miejscowych ognisk przegrzania, dopływ ksylolu należy przerwać natychmiast i starannie ochłodzić zawartość nitratora.

Po dodaniu całej ilości ksylolu, chłodzenie nitratora przerywa się, lecz mieszanie płynów odbywa się w dalszym ciągu; po upływie $^1/_2$ godziny podnosi się temperaturę do 55° *C*, tak, aby podwyższenie to z 50° do 55° *C* nastąpiło ostatecznie dopiero po upływie 2-ch godzin. Następnie obniża się temperaturę do 30° *C* i zawartość kotłów pozostawia w tym stanie w ciągu 1 godziny, poczem zatrzymuje się mieszadła i produkt nitrowania wraz z całą ilością kwasów spuszcza się na sączki typu Buchnera, na których krystaliczna masa odcedza się początkowo od kwasów bez użycia próżni, następnie pod próżnią.

Kontrola nitrowania polega na obserwacji charakteru wydzielających się z płynu krystalicznych mas. Podczas procesu jednorazowego nitrowania

otrzymujemy odrazu mieszaninę mono-, dwu- i trójnitroksyloli, która przechodzi stopniowo w trójnitroprodukt. Wrazie niezupełnie prawidłowego przebiegu procesu nitrowania (np. miejscowe ogniska przegrzania) płynne mono- i dwunitroprodukty ulegają częściowemu zesmoleniu i sklejają kryształy trójnitroksylolu, wskutek czego otrzymuje się produkt nie nadający się zupełnie do przemywania wodą.

Należy zauważyć, że jednorazowe nitrowanie wogóle daje produkt drobnokrystaliczny trudny do odsączenia i dlatego traci się sporo czasu na wielokrotne przemywanie go wodą.

Do podnoszenia temperatury po ukończonym nitrowaniu prawie nigdy nie zachodzi potrzeba użycia pary, którą jednak należy mieć na wszelki wypadek. Z tego powodu jest się zawsze w posiadaniu pewnego nadmiaru pary, której nie można wykorzystać. Dlatego fabryka Krotte nadmiar pary zużywała do sublimowania surowego naftalinu.

Gotowy trójnitroksylol należy odsączyć i doskonale przemyć wodą.

Sączenie uskuteczniało się na sączkach typu Buchnera. Były to drewniane kadzie wyłożone ołowiem z podwójnem dziurkowanem dnem; rozmiary: wysokość 2000, średnica 1500 *mm*. Kadzie były zaopatrzone w pokrywy połączone z wentylacją.

Spuszczona na sączki masa początkowo odsącza się w ciągu 6—10 godzin bez użycia próżni, potem, o ile to możliwe dokładnie odsącza się pod próżnią.

Starannie odsączony produkt pomimo to zawiera jeszcze znaczne ilości kwasów, które należy wymyć, co zgrubsza uskutecznia się w żelaznych zamkniętych kotłach średnicy 2000, wysokich na 4000 *mm*, połączonych drewnianą rurą z wentylacją. Przemywanie powtarza się 2—4 krotnie, suspendując ksylil w wodzie i przepuszczając jednocześnie przez mieszaninę silny strumień powietrza sprężonego w celu wypędzenia gazów (tlenki azotu, bezwodnik siarkawy i tlenek węgla).

Dokładne i ostateczne przemywanie ksylilu prowadzi się w otwartych drewnianych kadziach w sześciu wodach.

Wszystkie wody odpływowe ściekały do odstojników, których były cztery, ogólnej objętości 50.000 litrów; tutaj osiadały mniejsze lub większe ilości ksylilu, zależnie od wielkości kryształów ksylilu i szybkości przemywania.

Wilgotny ksylil centryfugowano na centryfudze Fesca (średnica bębna 810 *mm*, wysokość 320; ilość obrotów 1200 na minutę), przesiewano przez sita miedziane i suszono w suszarni w temp. 40—45° *C*. Całkowite wysuszenie wymaga 24—36 godzin.

Miesięczna produkcja fabryki przy pracy na 3 zmiany w ciągu 30 dni obliczona była na 20.000 *kg*. Pracując na dwie zmiany otrzymywano zaledwie 10.000 *kg*.

Faktyczna produkcja wynosiła: w r. 1916 około 198.000 *kg* i w r. 1917 około 225.000 *kg* ksylilu.

Z PAŃSTWOWEJ RADY CHEMICZNEJ.

Posiedzenie plenarne z dnia 7 października 1922. Obecni: przewodniczący: p. Czesław Benedek, sekretarz: p. Lesław Barabasz. Członkowie i zastępcy pp.: E. Berger (Min. Spraw Wojskowych), W. Lampe (Uniwersytet w Warszawie), J. Zaleski (Uniwersytet w Warszawie), K. Kling (Uniwersytet we Lwowie), W. Świętosławski (Politechnika w Warszawie), J. Zawadzki (Pol. Tow. Chemiczne), St. Lipkowski (Pol. Tow. Chemiczne), J. Landau (Zw. Zaw. W. Przemysłu Chemicznego), E. Trepka (Zw. Zaw. W. Przemysłu Chem.), J. Kozłowski (Zw. Zaw. W. Przem. Chem.), J. Pietruszyński (Zw. Zaw. W. Przem. Chem.), F. Wiślicki (Zw. Zaw. W. Przem. Chem.), W. Sommer (Zw. Zaw. W. Przem. Chem.), W. Płużański (Centr. Zw. Pol. Przemysłu), J. Strasburger (Centr. Zw. Pol. Przemysłu), Cz. Świerczewski (Zw. Gospodarczy Gazowni), W. Piotrowski (Zw. Pol. Producentów i Rafinerów Ol. Mineral.). Przedstawiciele M. P. i H. pp.: St. Królikowski (Departament Przemysłowy), J. Cybulski (Departament Górniczy), M. Sulistrowski (Biuro Prasowe). Porządek dzienny: 1. Sprawozdanie Prezydjum, 2. Sprawa prawidłowej obrony celnej dla produktów chemicznych, 3. Sprawa zaopatrywania gazowni w odpowiednie gatunki węgla, 4. Sprawa zniesienia ograniczeń w używaniu barwników smołowych dla barwienia artykułów spożywczych, 5. Wnioski regulaminowe i wybór stałego zastępcy przewodniczącego, 6. Wolne wnioski. I. Sprawozdanie przewodniczącego — ostatnie posiedzenie plenarne odbyło się 17 października 1921 r. Uchwalone na tem posiedzeniu zmiany statutu zostały zatwierdzone przez p. Ministra 23 listopada, a ogłoszone w Monitorze Polskim nr 277. W skład Rady Chemicznej wchodzą obecnie przedstawiciele 14 instytucyj w liczbie 21 członków i 18 zastępców, 2 instytucje t. j. Politechnika we Lwowie i Uniwersytet w Poznaniu nie mianowały dotychczas swych przedstawicieli. Komisja celna wybrana dla ustalenia zasad przyszłej taryfy celnej odnośnie do produktów chemicznych złożyła sprawozdanie na posiedzeniu Rady Chemicznej 20 lutego r. b. Referat prof. Smoleńskiego wygłoszony na tem posiedzeniu Rady został ogłoszony w Przemyśle Chemicznym (N. 8. 1922 str. 217), a zasady wyrażone w tym referacie akceptowała Rada na posiedzeniu 29 marca r. b. Posiedzenia miejscowych członków Rady odbyły się 20 lutego, 29 marca i 1 maja. Prócz spraw celnych, uchwalono na wniosek Centralnego Związku powołać Komisję Azotową przy Radzie, opracowano regulamin i wezwano odnośne organizacje do mianowania delegatów. Wobec okresu wakacyjnego i urlopów, Komisja Azotowa nie była zwoływana, zwłaszcza, że w regulaminie nie przewidziano, kto przewodniczy i zwołuje Komisję. Omawiając ważniejsze zarządzenia Rządu, dotyczące przemysłu chemicznego, przewodniczący wspomniał o wywłaszczeniu fabryki Kallego, przejęciu przez Rząd fabryki w Chorzowie, projektowanej subwencji 200.000.000 Mk na budowę Instytutu Chemicznego, ustawie o warunkach dopuszczalności obcych kapitałów w zakładach użyteczności publicznej, wreszcie o projektowanej ustawie o ulgach dla nowopowstających fabryk związanych z potrzebami obrony Państwa. Następnie zabrał głos p. prof. Trepka, który poddał krytyce warunki, w jakich zmuszona jest działać Państwowa Rada Chemiczna i wskutek których nie mogła ona rozwinąć należytej działalności. W dyskusji zabierali głos pp. Piotrowski, Wiślicki, Strasburger, Benedek, Lipkowski, Świętosławski, Płużański, Landau. Wskazano, że miarodajne czynniki rządowe wykazują brak dostatecznego zainteresowania sprawami przemysłu chemicznego, a jednocześnie nie doceniają znaczenia opinjodawczego Rady. Wyrażono przekonanie, że Rada powinna nadal istnieć, jako ciało w pierwszym rzędzie kompetentne dla rozważania najważniejszych zagadnień z dziedziny przemysłu chemicznego. Uchwalono powołać Komisję z 5 członków w składzie pp. Benedeka,

Płużańskiego, Landaua, Trepki i Strasburgera, która ma opracować środki w celu ożywienia działalności Rady Chemicznej. II. Kadencję członków ustalono na 3 lata z tem, że przez pierwsze dwa lata, począwszy od 1924 r. 1/3 członków ustępuje przez wylosowanie. Jako stałego zastępcę przewodniczącego wybrano na 3 lata p. Płużańskiego. III. Sprawę prawidłowej obrony celnej dla produktów chemicznych zreferował p. Płużański (Referat dołączony do protokołu). W dyskusji brali udział pp. Zawadzki, Lipkowski, Trepka, Królikowski, Strasburger, Świętosławski i Benedek. Przyjęto następującą rezolucję: „Wysłuchawszy referatu inż. W. Płużańskiego w sprawie niedostatecznej ochrony celnej w przemyśle chemicznym i zważywszy, że stan obecny, wobec złośliwej konkurencji niemieckiej, grozi zniszczeniem młodemu przemysłowi polskiemu, mającemu pierwszorzędne znaczenie dla obrony i gospodarki kraju, Państwowa Rada Chemiczna uważa za słuszne, ażeby przy obliczeniu opłaty celnej na produkty chemiczne, w szczególności barwniki anilinowe, odnośne organa państwowe, możliwie w krótkich odstępach czasu, ustanawiały odpowiednie mnożniki, uwzględniające powstałą sytuację ekonomiczną; Rada prosi p. Ministra Przemysłu i Handlu, ażeby w czasie możliwie prędkim spowodował wprowadzenie tego postulatu w życie". IV. Wysłuchano referatu p. Świerczewskiego w sprawie zaopatrywania gazowni w odpowiednie gatunki węgla (referat dołączony do protokołu). W dyskusji zabierali głos pp. Zawadzki i Benedek. Przyjęto wnioski, przedłożone w referacie, i uchwalono na najbliższem posiedzeniu miejscowych członków Rady poruszyć sprawę trudności w nabywaniu na G. Śląsku surowców i produktów, potrzebnych przemysłowi chemicznemu. V. P. Trepka zreferował sprawę ograniczeń w używaniu barwików smołowych do barwienia produktów spożywczych (referat dołączony do protokołu). Uznano za wskazane, ażeby Ministerstwo Przemysłu i Handlu interwenjowało w Ministerstwie Zdrowia w kierunku zniesienia ograniczeń. VI. Na skutek pisma Polskiego Twa Chemicznego w sprawie skreślenia subwencji Instytutowi Chemicznemu przy Uniwersytecie w Poznaniu oraz na wniosek p. Klinga, uchwalono: Zwrócić uwagę czynników miarodajnych t. j. Ministra Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego oraz Ministerstwa Skarbu w interesie przyspożenia Przemysłowi chemicznemu sił fachowych, że instytuty chemiczne uniwersytetów i politechnik są dotowane w sposób nad wyraz niewystarczający i nie mogą sprostać zadaniu racjonalnego wykształcenia przyszłych chemików. VII. P. Świętosławski zakomunikował o projektowanym przez Polskie Tow. Chemiczne zjeździe chemików i fizyków polskich.

Posiedzenie miejscowe z dnia 4 listopada 1922. Porządek dzienny: 1. Sprawozdanie Komisji organizacyjnej, 2. Sprawa azotowa, 3. Sprawa opiniowania w dziedzinie przemysłu chemicznego, 4. Wolne wnioski. I. Przewodniczący zdał sprawę z działalności komisji organizacyjnej, wybranej na plenarnem posiedzeniu Rady. Komisja odbyła 2 posiedzenia, na których ustalono, że dla ożywienia działalności Rady nie zachodzi potrzeba zmiany statutu, a natomiast należy utrzymywać jaknajszerszy kontakt z Ministerstwem Przemysłu i Handlu. W tym celu proponuje Komisja organizacyjna powołanie komisji przygotowawczej w składzie obecnej komisji organizacyjnej powiększonym przez kooptowanie pp. Bergera i Zawadzkiego, jako przedstawicieli sfer wojskowych i nauki. Komisja ta, obradująca perjodycznie przygotowywałaby materjał na posiedzenie Rady i utrzymywałaby stały kontakt z Ministerstwem Przemysłu i Handlu. Wnioski Komisji przyjęła Rada bez dyskusji. II. Sprawę azotową zreferował prof. Trepka. Obie fabryki syntetycznych związków azotowych (Azot i Chorzów) pracują prawie wyłącznie na eksport, wywożąc żelazocyjanek a zwłaszcza cyjanamid, który powinien być obracany na potrzeby krajowe bądź bezpośrednio bądź też przerobiony na siarczan amonowy, względnie kwas azotowy. Jest to wy-

nikiem braku ustalonego programu rozwiązania sprawy azotowej, programu wahającego się od systemu generatorowego, po przez metodę prof. Mościckiego, syntezę amoniaku, aż do projektu stosowania chlorku amonu, jako nawozu azotowego. Rada Chemiczna powinna zająć się energicznie praktycznem rozwiązaniem sprawy azotowej, przeprowadziwszy cyfrową kalkulację; sprawa ta leży w kompetencji nie zwoływanej dotąd komisji azotowej. Po dyskusji, w której zabierali głos pp. Berger, Świętosławski, Płużański, Strasburger i Benedek, uchwalono polecić komisji azotowej 1) wypowiedzieć się, czy inicjatywę w przemyśle azotowym ma podjąć Państwo, czy też kapitał prywatny, ewentualnie zagraniczny, 2) zebrać dane o przemyśle azotowym w kraju i zagranicą, 3) określić najbliższe zadania co do sprawy azotowej, 4) jakie zarządzenia ze strony Państwa są potrzebne, aby mógł u nas powstać przemysł azotowy odpowiedni do potrzeb Państwa Polskiego. Komisja azotowa zbierze się 11 listopada w celu wyboru przewodniczącego i rozpoczęcia wytkniętej pracy. III. P. Płużański przedstawiał konieczność wydawania przez Radę Chemiczną opinji i porad w dziedzinie organizacji przemysłu chemicznego, w celu uniknięcia rozpraszania kapitału i najwłaściwszego jego inwestowania w tych działach przemysłu chemicznego, które mają dla Państwa największe znaczenie. Przyjęto proponowany przez p. Płużańskiego projekt komunikatu, który ma być umieszczony w prasie (dołączono do protokołu). IV. a) Prof. Trepka poruszył sprawę wywozu z G. Śląska produktów chemicznych, które są w kraju potrzebne. W dyskusji zabierali głos pp. Zawadzki, Berger, Świerczewski, Strasburger, Sommer i Benedek. Uchwalono na wniosek prof. Zawadzkiego polecić Komisji Przygotowawczej przygotować na najbliższe posiedzenie Rady wnioski w sprawie kroków, jakie należałoby przedsięwziąć w celu umożliwienia przemysłowi polskiemu korzystania z wytwórczości przemysłu w polskiej części G. Śląska. b) P. Sommer poruszył sprawę przyszłości fabryki w Chorzowie. Po dyskusji, w której zabierali głos pp. Zawadzki, Berger, Świerczewski, Strasburger i Benedek, uchwalono zwrócić się do Departamentu Śląskiego, aby zgodnie ze statutem Państwowej Rady Chemicznej przed powzięciem decyzji o losach fabryki cjanamidu w Chorzowie, zasięgnął opinji Rady.

Na tem posiedzenie zakończono.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

— **Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu** ofiarowała 500.000 Mk na badania naukowo-techniczne, do rozporządzenia Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego.

— **W poczet członków Związku Zaw. W. P. Ch. P. P.** została przyjęta na posiedzeniu Zarządu w dn. 18 października firma „The Hugohütte Chemical Works Ltd." położona na Górnym Śląsku pod Tarnowskiemi Górami.

— **„Odra"** Ska Akc. dla przemysłu olejów mineralnych powstała w Boguminie z kapitałem akcyjnym 12,000.000 k. cz.

— **Tygle kwarcowe naprawić** można p. pr. Murmann'a, wypełniając pęknięcie lub otworek papką z dokładnie umielonego skalenia. Po osuszeniu należy rozżarzyć w płomieniu tlenowodorowym.

— **Oznaczanie potasu w postaci kwaśnego winianu** poleca prof. Murmann. Sączy się na ssawce przez sączek zważony przemywa 50% alkoholem zawierającym kwas winowy, suszy i waży. Przed sączeniem należy poczekać przynaj-

mniej dwie godziny, a kiedy osiądzie większość dwuwinianu często mieszać. Rubid i cez nie wypadają razem z potasem jak przy innych metodach oznaczania.

— **Drzewo plastyczne** można było podziwiać na wystawie w Birmingham. Jest to masa dająca się ugniatać w formy, w których po paru godzinach zastyga; wtedy posiada właściwości takie same jak drzewo naturalne; n. p. można ją przybijać gwoździami.

— **Produkcja węgla w Polsce** (bez Górnego Śląska):

Węgla kamiennego dało zagłębie:

	Dąbrowieckie	Krakowskie	Cieszyńskie
1913	6,833,588	1,970.790	184.203
1919	4,613.710	1,408.982	121.334
1920	4,870.725	1,385.416	152.543
1921	5,749.842	1,668.649	147.861

Węgla brunatnego dało zagłębie:

	Dąbrowieckie	Krakowskie
1913	155.082	37.408
1919	173.798	5.151
1920	241.362	10.460
1921	227.614	11.234

	razem		ogółem
	węgla kamiennego	węgla brunatnego	kamiennego i brunatnego
1913	8,988.581	192.490	9,181.071
1919	6,144.026	178.949	6,322.975
1920	6,408.684	251.822	6,660.506
1921	7,566.352	238.848	7,805.200

— **Szkodliwość domieszek glinu do cyny** przy wyrobie cynfolji polega na wielkiej różnicy potencjału pomiędzy *Al* i *Zn*, skutkiem czego glin już pod działaniem wilgoci powietrza po paru dniach przechodzi w Al_2O_3. Już 0.25%*Al* w metalu wystarcza, żeby cynfolja po krótkiem leżeniu stała się łamliwą i pękała przy zgięciu jak cienkie szkiełka nakrywkowe używane w mikroskopji. Oczywiście że tak skruszałą cynę można przez przetopienie uwolnić od Al_2O_3 i pozbawić łamliwości. Dodanie ołowiu przed skruszeniem nie chroni, natomiast pomaga dodatek miedzi wynoszący 2% lub więcej. [E. Heyn i E. Wetzel. Kais. Wilh. Inst. f. Metallforschung, Neubabelsberg].

— **Wartość koloryczna torfu** spada o 40 do 50 jednostek cieplnych na każdy 1% wzrostu wilgoci. (Materialprüfungsamt, Berl. sprawozd. za 1920).

— **Skrócone suszenie drzewa.** Prof. Otto przy Sorbonie przez suszenie w strumieniu powietrza bogatego w ozon w ciągu 20 dni osiąga te same skutki, jakie daje kilkuletnie działanie „naturalnej" metody suszenia. Barwa i budowa pozostają nienaruszone.

— **K. W. Charyczkow** znany badacz ropy naftowej zmarł przed rokiem w Rostowie nad Donem w 56 r. życia na tyfus, co dopiero obecnie stało się wiadomem.

— **Impregnowanie cementu.** Bureau of Public Read podaje do wiadomości, że cement portlandski, beton, i zaprawa chłoną łatwo maź pogazową i w tym stanie są bardzo odporne na działanie nawet silnie alkalicznych roztworów.

— **Niestałość koloidalności surowicy krwi** wobec ogrzewania przy równoczesnem dodaniu alkoholu, t. j. łatwość z jaką wypada gel, jest podług badań v. Dàrànyi'ego zależną od stopnia zachorzenia badanego osobnika, a wyraża się

liczbowo przez czas potrzebny do wydzielenia gelu. Zjawisko to dzięki możliwości ujęcia cyframi, może stać się ważnem dla djagnostyki i badań patologicznych (D. med. Wochschr. 17. 1922).

— **Nową odmianę systemu komorowego** do wyrobu kwasu siarkowego zastosował K. B. Quinan w Afryce południowej. Gazy po prażeniu siarczków idą do „glowera“ gdzie stygną na 80°*C* i zagęszczają kwas spotykany z 66% na 78% potem z parą wodną do małego poziomego walca zabudowanego dziurawymi blachami, gdzie spływa kwas nitrozylosiarkowy. Tu następuje wymiana tlenków azotu i utlenienie a zarazem zagęszczenie kwasu siarkowego odpływającego bezwodnikiem siarkowym. Tlenki azotu wracają w obieg w dwóch wieżach Gay Lussac'a włączonych w szereg.

— **Kurki i korki szklane,** które zaschły, można podobno uruchomić mocząc je 24 godzin w perhydrolu.

— **Syntetytyczny kwas octowy** otrzymuje Canadian Elektro-Produkt Co przy wodospadach Shawinigan podług Enginering w następujący sposób: Acetylen oczyszczony szczególnie z arseno- i fosforowodoru przepuszcza przez kwas siarkowy zawierający katalizator, zwykle siarczan rtęci, przyczem przyłącza się cząstka wody i powstaje aldehyd octowy, który się kondenzuje i prądem powietrza w obecności katalizatora innego, tu zwykle octanu manganowego, pod ciśnieniem 5 atmosfer utlenia. Reakcja jest egzotermiczna zatem trzeba chłodzić. Aldehyd uchodzący z azotem chwytają płuczki. W czasie wojny wyprodukowano 20.000 *t.* Obecnie produkcja ma być na nowo podjęta.

— **Wapno** palone i gaszone a również i zaprawa murarska chwyta prędzej i twardnieje silniej i prędzej jeśli jest dobrze pomieszana z małą domieszką siarczanów ziem alkalicznych i metali ciężkich z dodatkiem chlorków lub bez.

— **Chloropikrynę** pozostałą z wojny gazami bojowymi używają do tępienia szkodliwych owadów w zbożu. Ziarno traci nieco na sile kiełkowania; barwy gorszej nie nabiera, mąka do wypiekania pozostaje pełnowartościową. Zapach ulatnia się w ciągu doby.

— **Źródło gazowe** odwiercono z początkiem r. b. we Francji we wsi Vaux en Bugey nad Rodanem około 50 *km* od Lyonu. Gaz zawiera 70% metanu 10% części niepalnych. Wypływa na razie około 10.000 m^3 dziennie. Ciśnienie powyżej 20 *atm.*

— **Eksport Rosji.** Ekonomiczeskaja Żiźń podaje następujące cyfry wyrażające eksport rosyjski w pudach:

rok	żywność	surowce i półprodukty	wyroby gotowe	razem
1913	709,815.000	754,612.000	7,626.000	1,472,053.000
1914	419,441.000	393,768.000	5,963.000	819,172.000
1915	57,852.000	83,732.000	3,548.000	145,132.000
1916	52,878.000	88,533.000	2,270.000	143,681.000
1917	7,809.000	50,235.000	1,585.000	59,629.000
1918	314.143	243.682	—	557.825
1919	52.390	—	—	52.390
1920	262.427	412.113	460	657.000
1921	583.000	12,349.310	30.102	12,962.412

— **Produkcja węgla** w styczniu, lutym i marcu r. b. osiągła w zagłębiu Ruhr'y: 8,132.763 *t* — 7,737.974 *t*, względnie 9,014.278 t; w zagłębiu Górno-Śląskim: 2,896.809 *t* — 2,691.906 *t*, względnie 3,194.628 *t*. Do Polski wraz z Gdańskiem odstawił w tym czasie Górny Śląsk: 291.574 *t*, 313.029 *t*, względnie 332.491 *t*.

— **Na Instytut Przeciwgazowy** złożył w naszej redakcji p. inż. St. Alexandowicz, Dyrektor Miejskiego Zakładu Wodociągowego kwotę 60.000 Mkp. zamiast wieńca na trumnę ś. p. Stanisława Tomickiego.

Z PRAC ORGANIZACYJNYCH CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO.

Dnia 6 października 1922 r. odbyło się w sali bibljoteki Instytutu Chemicznego Politechniki warszawskiej pierwsze posiedzenie Komitetu Budowy Chemicznego Instytutu Badawczego. W skład Komitetu ogólnego weszli: Marszałek Sejmu p. Trąmpczyński jako przewodniczący; komendant Korpusu Gen. Józef Czikiel i Dyrektor Jan Zagleniczny, jako zastępcy przewodniczącego, oraz jako członkowie pp. Prezes Ignacy Baliński, Prof. Dr. Jan Bielecki, Poseł Stanisław Brun, Redaktor Tadeusz Hołówko, Dyrektor Ignacy Hordliczka, Prezes Władysław Kiślański, Prof. Ignacy Kosiński, Dyrektor Jan Kozłowski, Docent Eugeniusz Kwiatkowski, Redaktor Dr. Władysław Rabski, Redaktor prof. Dr. Stanisław Stroński, Prof. Edmund Trepka i Prof. Dr. Józef Zawadzki.

Do Komitetu wykonawczego weszli pp. Dyrektor Franciszek Brugger, Prof. Dr. Kazimierz Kling, Dr. Zenon Martynowicz. Prof. Dr. Ignacy Mościcki i Inż. Władysław Szaynok.

Na posiedzeniu Komitetu zapadła jednomyślna uchwała, aby ze względu na to, że budowę Chemicznego Instytutu Badawczego należy uważać za konieczność państwową przystąpić niezwłocznie do budowy gmachów Instytutu w Warszawie. W wykonaniu uchwały Komitetu przystąpiono do prac przygotowawczych dla budowy niezbędnych. Po wymierzeniu przez inżyniera miejskiego przyznanego terenu pod budowę gmachu na Żoliborzu przystąpiono do sporządzenia szczegółowych zdjęć niwelacyjnych, potrzebnych do sporządzenia planów budowy.

Również cały teren przeznaczony pod budowę Chemicznego Instytutu i wojskowego Instytutu Gazoznawczego dzięki pomocy wojskowej ogrodzono drutem kolczastym. Obecnie przystępuje Komitet Budowy do sporządzenia szczegółowych planów budowy.

Na cele budowy złożył Dyrektor Państwowej Fabryki Olejów Mineralnych Dr. Jerzy Kozicki 100.000 Mp. a naczelny Dyrektor Fabryki Maszyn „L. Zieleniewski" w Krakowie Inż. Antoni Lewalski nadesłał p. adresem dyrektora Instytutu prof. Mościckiego list następującej treści:

„Wielce Szanowny Panie Profesorze!

Pozwalam sobie zakomunikować WPanu Profesorowi, że firma nasza pragnie przyjść z pomocą Instytutowi dla badań chemicznych i w tym celu będę się starał uzyskać zgodę naszej Rady Zawiadowczej na dostarczenie wymienionej Instytucji urządzeń wyprodukowanych w naszych fabrykach wartości 15,000.000 Mk. Krok ten podyktowało mi głębokie przeświadczenie o doniosłości znaczenia, kierowanego przez WP Profesora Instytutu Badań Chemicznych dla nauki i rozwoju prze nysłu chemicznego.

Prosząc o łaskawe przyjęcie do wiadomości niniejszego pisma, przesyłamy uprzejme ukłony i wyrazy wysokiego szacunku i poważania"

A. Lewalski.

Pierwszym ofiarodawcom na cele budowy składa Komitet na tej drodze serdeczne podziękowania.

Dla celów budowy Chemicznego Instytutu Badawczego okazało się koniecznem otworzenie oddziału Stowarzyszenia „Chemicznego Instytutu Badawczego“ w Warszawie, co wobec dzisiejszego braku lokali zostało umożliwione tylko dzięki poparciu Ministerstwa Spraw Wojskowych, które w zrozumieniu doniosłości znaczenia Instytutu udzieliło warszawskiemu oddziałowi Chemicznego Instytutu Badawczego pomieszczenia w budynku Szkoły Gazowej w Warszawie, przy ul. Ludnej 11.

Kierownictwo oddziału warszawskiego objął członek Wydziału Czynnego Stowarzyszenia Dr. Zenon Martynowicz.

Wychodzący w Ameryce dziennik „Pittsburczanin“ (The Polish Daily Pittsburgher) zamieścił w wydaniu z dnia 5 października r. b. obszerny artykuł o potrzebie naukowej organizacji przemysłu chemicznego w Polsce, kończący się wezwaniem do czytelników, aby przysyłali składki na budowę Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie na ręce konsula polskiego w Pittsburgu p. dr. Z. Kurnikowskiego.

CZŁONKOWIE STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“.

(Ciąg dalszy)

Członkowie Wspierający:

41. Dr. S. Berent, Warszawa, z wkładką roczną 25.000 Mkp.
42. Inż. T. Plewiński, Warszawa, z wkładką roczną 25.000 Mkp.
43. Inż. Dr. Celichowski Kazimierz, Poznań, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
44. Dr. fil. Przemyski St., Warszawa, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
45. Inż. Kozłowski Marjan, Drohobycz, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
46. Harabaszewski Jan, Warszawa, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
47. Prof. Dr. Tokarski Juljan, Lwów, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
48. Inż. Schätzel, Lwów, z wkładka roczną 10.000 Mkp.
49. Kłoda Bolesław, Drohobycz, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
50. Inż. Glaser Roman, Drohobycz, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
51. Dr. Mogilnicki Tadeusz, Łódź, z wkładką roczną 30.000 Mkp.
52. Podgórska Jadwiga, Warszawa, z wkładką roczną 10.000 Mkp.
53. Tow. Akc. „Zawiercie“, Warszawa, z wkładką roczną 20.000 Mkp. i jednorazowy dodatek 300.000 Mkp.
54. Inż. Bartynowski Stan., Rzeszów, z wkładką roczną 10.000 Mkp.

Na fundusz budowy Gmachów „Chemicznego Instytutu Badawczego“ wypłacono dotychczas:

1. Dr. Kozicki Jerzy, Drohobycz, 100.000 Mkp.